

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

3333662

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 56023748 A2 810306 <No. of Patents: 002>

MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE (English)

Patent Assignee: YAMAZAKI SHIYUNPEI

Author (Inventor): YAMAZAKI SHIYUNPEI

IPC: \*H01L-021/324; H01L-021/268

CA Abstract No: \*99(04)031794K;

Derwent WPI Acc No: \*C 81-29944D;

JAPIO Reference No: \*050074E000098;

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 56023748	A2	810306	JP 7999742	A	790805	(BASIC)
JP 83008128	B4	830214	JP 7999742	A	790805	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 7999742 A 790805

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.  
00703448  
MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE  
PUB. NO.: 56-023748 [JP 56023748 A]  
PUBLISHED: March 06, 1981 (19810306)  
INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI  
APPLICANT(s): YAMAZAKI SHUNPEI [000000] (An Individual), JP (Japan)  
APPL. NO.: 54-099742 [JP 7999742]  
FILED: August 05, 1979 (19790805)  
INTL CLASS: [3] H01L-021/324; H01L-021/268  
JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 14.2 (ORGANIC  
CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 35.1 (NEW  
ENERGY SOURCES -- Solar Heat)  
JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS  
Glass Conductors); R097 (ELECTRONIC MATERIALS -- Metal Oxide  
Semiconductors, MOS); R100 (ELECTRONIC MATERIALS -- Ion  
Implantation); R119 (CHEMISTRY -- Heat Resistant Resins);  
R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)  
JOURNAL: Section: E, Section No. 57, Vol. 05, No. 74, Pg. 98, May 16,  
1981 (19810516)

#### ABSTRACT

**PURPOSE:** To eliminate or reduce the density of recombination center or crystal defects in the semiconductor device by optically annealing the surface of semiconductor with laser or the like, and optically annealing it in atmosphere added with halogen element or inert gas to H(sub 2) or He activated.

**CONSTITUTION:** An Si substrate is irradiated with CW laser of 70W power or the like to anneal the layer of approximately 3.mu.. Then, it is contained in an atmosphere added with 30-70% of He to H(sub 2) or H(sub 2), or with 0.1-3% of halogen element such as F or the like in furnace, and the furnace is excited by high frequency induction of 1-100MHz at -70 deg.C-+200 deg.C. The H of nascent state is immersed without any trouble to combine with Si or O(sub 2) existed in the semiconductor, insulator or their boundary to neutralize it. In this manner it is laser annealed, and then induction annealed to neutralize the defect which cannot be treated by the laser annealing in depth so as to improve the property of the device very effectively.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—23748

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 21/324  
21/268

識別記号

庁内整理番号

6684—5F  
6684—5F

⑭ 公開 昭和56年(1981)3月6日

発明の数 2  
審査請求 有

(全 7 頁)

⑮ 半導体装置作製方法

東京都世田谷区北烏山7丁目21  
番21号

⑯ 特 願 昭54—99742

⑰ 出 願 人 山崎舜平

⑱ 出 願 昭54(1979)8月5日

東京都世田谷区北烏山7丁目21  
番21号

⑲ 発 明 者 山崎舜平

明 細 書

1. 発明の名称

半導体装置作製方法

2. 特許請求の範囲

1. 半導体の一表面にレーザまたはそれと同様の強光エネルギーを照射してアニールを活性化させた水素、または水素にハ

ロゲン元素または不活性ガスが添加された雰囲気で行なうことを特徴とする半導体装置作製方法。

2. 半導体の一表面にレーザまたはその他の強光エネルギーを照射して前記半導体をアニールした後、活性化させた水素、またはヘロゲン元素雰囲気にひたすことにより前記非単結晶半導体の劣化を回復を行なわしめることを特徴とした半導体装置作製方法。

3. 特許請求の範囲第1項および第2項において、固相エピタキシャル成長を行なわしめる連続発振レーザアニールがなされたことを特徴とした半導体装置作製方法。

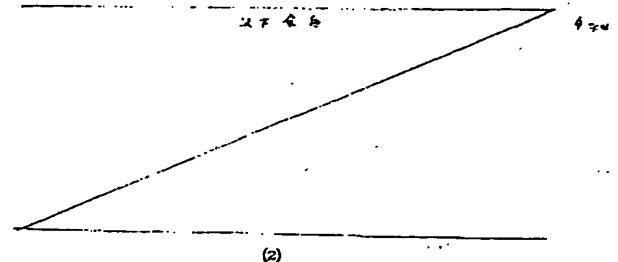
4. 特許請求の範囲第1項および第2項において、液相エピ

タキシャル成長を行なわしめる連続発振レーザアニールがなされたことを特徴とする半導体装置作製方法。

5. 特許請求の範囲第2項において、光アニールの温度300～700°Cでの熱アニールを行ない、さらにその後弱導アニールを行なうことを特徴とした半導体装置作製方法。

6. 特許請求の範囲第1項および第2項において、半導体は基板上に形成された非単結晶半導体が用いられたことを特徴とする半導体装置作製方法。

7. 特許請求の範囲第1項および第2項において、被照射体は非単結晶半導体の上面または下面に透明電極が設けられたことを特徴とする半導体装置作製方法。



(2)

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、半導体の一表面にレーザまたはその他の強光エネルギーを照射して、前記半導体の表面またはその近傍をアニールするにもかかわらず、光アニールによつて消滅させ得ない再結合中心密度または結晶欠陥の密度を消滅または減少させるため活性化させた水素または水素にハロゲン元素または不活性ガスが添加された雰囲気中で光アニールを行なうことを目的としている。

本発明は、光アニールを行なつた後、高周波誘導またはマイクロ波誘導の如き電気エネルギーにより化学的に活性化された水素または水素を含む雰囲気中において光アニールが行なわれた半導体をひたすことにより、この半導体中の光アニールが新しく発生した不對結合手、格子欠陥特にミクロな格子欠陥を電気的に不活性にすることを目的としている。

本発明はこのため半導体が形成されている基板が非単結晶特に絶縁物のガラスまたは有機物である場合には、固相エピタキシャル成長を行なわしめるパルス発振レーザによるアニールを

(5)

従来より半導体装置に発生した再結合中心または単位に対しては熱アニールがその密度を減少させる方法として知られている。これは300〜700°Cの温度における水素または不活性ガス中におけるアニール（徐熱）により、半導体特に単結晶半導体またはこの上部に絶縁ゲイト型電界効果半導体装置等のゲイト絶縁物を設けたいわゆるMIS構造（金属—絶縁物特に酸化珪素—半導体特に珪素）の半導体装置において、界面のおそい単位を相殺したりまたは単結晶半導体中の格子歪を除去してゐた。

また高温アニールとして700〜1200°C例えば1000°Cにより単結晶半導体中にホウ素(B)、リン(P)、ヒ素(As)等を注入し、その後のアニールにより、この注入により発生した無定形状をもとあつた如く単結晶化することが知られている。

しかしこれらのいずれにおいても、その基本思想においてはより単結晶化することによりその結晶中の不對結合手またはイオンを消滅させることを前提としているものである。

本発明はかかる従来より知られたるアニール方法ではなく、レーザ光またはそれと同様の強光エネルギー（以下総称してL-

(5)

行ない半導体の結晶粒径または塊径を大きくしひいては再結合中心密度を減少せしめることを目的としている。

本発明は半導体が形成されている基板が単結晶材料またはその上面にうすく形成された絶縁物よりなる材料において、液相エピタキシャル成長を行なわしめることにより半導体をより完全な単結晶とすることを目的としている。

本発明は、光アニールを行なうことにより半導体中にP-N接合を連続的に設け半導体装置例えばバイポーラトランジスタ、MIS-FETを単体または集積化して作製し、そのすべてが完成した後、誘導アニールによりこの半導体装置全体に活性水素を注入してキャリアの再結合中心になる不對結合手またはミクロな格子欠陥を電気的に中性化してしまうことを目的としている。

本発明は光アニールを行なうことにより半導体表面とその上面の電極特に透明電極とを一体化し、その境界領域においてこれらの成分元素を添加せしめ電極下の半導体層の電気伝導度の向上と半導体中への多量のボロン等の不純物ドーピングによるキャリアの消滅を防止することにより光—電気変換効率を向上せしめる光電気変換装置特に太陽電池を有効に行なわしめる特徴をもつ

(4)

アニールという)を半導体に加え、その結果半導体特に半導体表面またはその近傍の半導体をキューアせんとしたものである。

さらに本発明はかかるL-アニールが単結晶よりも非単結晶に対して有効であり、かつこの非単結晶すなわちCVD法等の方法により基板上に形成させた結晶またはアモルファス半導体、またはグロー放電法、プラズマCVD法等により形成された水素を含有したアモルファスまたは結晶粒径が10〜100Åの微少径を有する多結晶に対して特に有効である。

かかる非単結晶半導体はきわめて多数の不對結合手を一般に有しているため、不純物が10<sup>16</sup>〜10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>の多量にドーピングされた実質的に導体として用いる場合、またはかかる非単結晶半導体中にその被膜の形成と同時にその不對結合手と水素とを結合させて中和させることにより半導体として用いる場合が知られている。しかし前者に関してはその不純物の量を10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>〜50モル%と多量にドーピングするとその不純物が折出しいわゆる屈折をまこし、不純物の塊を半導体中に発生させ電気的に何ら活性にならなくなつてしまう。すなわちその半導体中での活性度（半導体中のPまたはN型に活性になつた量/半導体中に混

(6)

入している不純物の量) がきわめて0.1~10%程度と低くなつてしまつた。また他方水素がドーブされた非単結晶半導体にあつては、その系を電極を形成したりさらに低い温度でのアニール300~700°Cを行なうと、その半導体中の水素は水素化合物例えばB-H結合より遊離し、半導体中より外へ出として放出されてしまい、熱アニールによりかえつて再結合中心の密度が大きくなつてしまつた。

本発明はかかる欠点を除去したものであつて、半導体中にその固溶限界以上のPまたはN型を呈するⅡ、Ⅲ価またはV、Ⅵ価は添加物が添加された場合その活性度を100%に近く高め、ひいてはその半導体中での電気伝導度を高めること、およびこの処理または300~700°Cの温度アニールの後放出されてしまう水素またはヘロゲン元素の如き再結合中心中和物を再び半導体中に化学的に活性の状態にて添加し、不對結合手と結合せしめることにより半導体中の再結合中心の密度を低くさせたものである。

加えて本発明はレーザアニールの際半導体上表面に形成される電極等に透明電極中の添加物またはその構成元素の一部を半導

(7)

その近傍にある界面単位の消滅にはあまり効果がなかつた。加えて半導体中を流れる少数キャリアによる微小電流に対してはあまり有効でなかつた。

本発明はかかる欠点を除去するため、この半導体を高周波誘導により励起された化学的に活性状態の水素等の再結合中心中和物を有する一気圧以下に保たれた雰囲気中にひたした。この雰囲気中の温度は室温(-70°C~+200°C)においても可能である。減圧状態の例を外例より0.1~100mmHg例えば13.5mmHgにて高周波誘導により水素または水素にヘリウム等の不活性ガスまたは一部に塩素、フッ素等のヘロゲン元素が0.01~5%の濃度に混合された雰囲気中を励起した。そのため例えば水素はHよりH<sub>2</sub>、H<sup>+</sup>またはH<sup>-</sup>と化学的に活性の発生基の水素となつた。この水素は半導体または絶縁体中を全く何の支障もなく侵入し、半導体、絶縁体またはその界面に存在する半導体例えば珪素、または絶縁体例えば酸化珪素中の珪素または酸素と結合し電気的に中和させた。

その結果、イオン注入等により破壊されていた半導体層は欠陥密度は10<sup>14</sup>cm<sup>-3</sup>より10<sup>10</sup>~10<sup>12</sup>cm<sup>-3</sup>にまで下げることができ

(9)

特開昭56-23748(3)

体中に移動させ、その境界面をこれまでの面の概念より領域の概念にまで拡大したことを特徴としている。その結果、かかる電極下の半導体は不純物の活性度が高められ、かつその電気伝導度がきわめて大きく金属と同程度に近しい伝導度を有する。すなわちフェルミレベルが実質的に縮退した状態にまでさせることができるようになった。

以下に本発明の実施例を図面に従つて説明する。

第1図は本発明に用いられた半導体装置の実施例である。

第1図(A)に半導体基板(1)を示している。この半導体基板は珪素等の単結晶半導体がその代表例である。この単結晶半導体はその上表面にMIS構造が設けられていても、また半導体基板の一部にイオン注入等により不純物がドーブされていて部分的に非単結晶になつていてもよい。本発明はかかる半導体に対しレーザアニールを行なつた。レーザアニールに用いられたレーザはCWレーザを用いた。出力は10~70Wであつた。ミラーを用いて位置を連続的にスキャンさせた。かくすることにより半導体基板表面の近傍0.1~3μmの深さの半導体層がアニールされた。しかしこのレーザアニールは半導体-絶縁体界面にては

(8)

それをさらに1/10~1/50に下げることができた。特にレーザアニールが例えばMIS-FETのソース、ドレインを構成する不純物層の欠陥密度のその接合部を広げることなく可能であるのに対し、誘導アニールはこの接合部またはこの近傍または半導体と絶縁膜との界面での不對結合手・単位を少くさせることに効果があつた。また加えてレーザアニールが界面上により近い領域のアニールであるのに対し、このレーザアニールにより処理しきれない半導体表面より5~10μmと深い位置での欠陥を中和させてアニールを行なうため誘導アニールはきわめて有効であつた。

第1図(B)は基板(2)上に半導体層(1)を形成させたものである。

この半導体または半導体層はシラン等の珪化物全体による熱分解法を利用して500~900°Cの温度で形成したものである。この半導体層はCVD (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)は本発明者の発明による特公昭51-1389に基ずいて実施した。さらにまたは本発明人の出願になるグロー放電法、プラズマCVD法等特開昭53-067507 (昭和53年6月8日提出)に基ずいて実施した。かかる方法により

(10)

形成された半導体(1)は非単結晶半導体よりなり、かつその半導体中に選択的にまたは基板表面の概略平行にP-N接合、P-I-N接合、P-N-P-N・・・P-Nの多重接合が形成されており、さらにまたはかかる非単結晶半導体には絶縁ゲート型電界効果トランジスタまたはその集積化した半導体装置が設けられている。例えば本発明人の発明になる出願53-124022(昭和53年10月7日)に記されている。

かかる非単結晶半導体に対し、選択的にまたは全面に第1図(A)と同様のL-アニールを行なうと、半導体表面または表面より2~3μの深さまでの格子欠陥を格子を構成する元素同志を結合させることにより1/10~1/100にその密度をすることができた。しかし同時にかかる半導体を構成していた元素と水素等とが結合して中和して不対結合手はその一部がSi-H結合によるSi-H<sub>2</sub>と<sup>15</sup>Si-H<sub>3</sub>と<sup>16</sup>Si-H<sub>4</sub>と<sup>17</sup>Si-H<sub>5</sub>と<sup>18</sup>Si-H<sub>6</sub>と<sup>19</sup>Si-H<sub>7</sub>と<sup>20</sup>Si-H<sub>8</sub>と<sup>21</sup>Si-H<sub>9</sub>と<sup>22</sup>Si-H<sub>10</sub>と<sup>23</sup>Si-H<sub>11</sub>と<sup>24</sup>Si-H<sub>12</sub>と<sup>25</sup>Si-H<sub>13</sub>と<sup>26</sup>Si-H<sub>14</sub>と<sup>27</sup>Si-H<sub>15</sub>と<sup>28</sup>Si-H<sub>16</sub>と<sup>29</sup>Si-H<sub>17</sub>と<sup>30</sup>Si-H<sub>18</sub>と<sup>31</sup>Si-H<sub>19</sub>と<sup>32</sup>Si-H<sub>20</sub>と<sup>33</sup>Si-H<sub>21</sub>と<sup>34</sup>Si-H<sub>22</sub>と<sup>35</sup>Si-H<sub>23</sub>と<sup>36</sup>Si-H<sub>24</sub>と<sup>37</sup>Si-H<sub>25</sub>と<sup>38</sup>Si-H<sub>26</sub>と<sup>39</sup>Si-H<sub>27</sub>と<sup>40</sup>Si-H<sub>28</sub>と<sup>41</sup>Si-H<sub>29</sub>と<sup>42</sup>Si-H<sub>30</sub>と<sup>43</sup>Si-H<sub>31</sub>と<sup>44</sup>Si-H<sub>32</sub>と<sup>45</sup>Si-H<sub>33</sub>と<sup>46</sup>Si-H<sub>34</sub>と<sup>47</sup>Si-H<sub>35</sub>と<sup>48</sup>Si-H<sub>36</sub>と<sup>49</sup>Si-H<sub>37</sub>と<sup>50</sup>Si-H<sub>38</sub>と<sup>51</sup>Si-H<sub>39</sub>と<sup>52</sup>Si-H<sub>40</sub>と<sup>53</sup>Si-H<sub>41</sub>と<sup>54</sup>Si-H<sub>42</sub>と<sup>55</sup>Si-H<sub>43</sub>と<sup>56</sup>Si-H<sub>44</sub>と<sup>57</sup>Si-H<sub>45</sub>と<sup>58</sup>Si-H<sub>46</sub>と<sup>59</sup>Si-H<sub>47</sub>と<sup>60</sup>Si-H<sub>48</sub>と<sup>61</sup>Si-H<sub>49</sub>と<sup>62</sup>Si-H<sub>50</sub>と<sup>63</sup>Si-H<sub>51</sub>と<sup>64</sup>Si-H<sub>52</sub>と<sup>65</sup>Si-H<sub>53</sub>と<sup>66</sup>Si-H<sub>54</sub>と<sup>67</sup>Si-H<sub>55</sub>と<sup>68</sup>Si-H<sub>56</sub>と<sup>69</sup>Si-H<sub>57</sub>と<sup>70</sup>Si-H<sub>58</sub>と<sup>71</sup>Si-H<sub>59</sub>と<sup>72</sup>Si-H<sub>60</sub>と<sup>73</sup>Si-H<sub>61</sub>と<sup>74</sup>Si-H<sub>62</sub>と<sup>75</sup>Si-H<sub>63</sub>と<sup>76</sup>Si-H<sub>64</sub>と<sup>77</sup>Si-H<sub>65</sub>と<sup>78</sup>Si-H<sub>66</sub>と<sup>79</sup>Si-H<sub>67</sub>と<sup>80</sup>Si-H<sub>68</sub>と<sup>81</sup>Si-H<sub>69</sub>と<sup>82</sup>Si-H<sub>70</sub>と<sup>83</sup>Si-H<sub>71</sub>と<sup>84</sup>Si-H<sub>72</sub>と<sup>85</sup>Si-H<sub>73</sub>と<sup>86</sup>Si-H<sub>74</sub>と<sup>87</sup>Si-H<sub>75</sub>と<sup>88</sup>Si-H<sub>76</sub>と<sup>89</sup>Si-H<sub>77</sub>と<sup>90</sup>Si-H<sub>78</sub>と<sup>91</sup>Si-H<sub>79</sub>と<sup>92</sup>Si-H<sub>80</sub>と<sup>93</sup>Si-H<sub>81</sub>と<sup>94</sup>Si-H<sub>82</sub>と<sup>95</sup>Si-H<sub>83</sub>と<sup>96</sup>Si-H<sub>84</sub>と<sup>97</sup>Si-H<sub>85</sub>と<sup>98</sup>Si-H<sub>86</sub>と<sup>99</sup>Si-H<sub>87</sub>と<sup>100</sup>Si-H<sub>88</sub>と<sup>101</sup>Si-H<sub>89</sub>と<sup>102</sup>Si-H<sub>90</sub>と<sup>103</sup>Si-H<sub>91</sub>と<sup>104</sup>Si-H<sub>92</sub>と<sup>105</sup>Si-H<sub>93</sub>と<sup>106</sup>Si-H<sub>94</sub>と<sup>107</sup>Si-H<sub>95</sub>と<sup>108</sup>Si-H<sub>96</sub>と<sup>109</sup>Si-H<sub>97</sub>と<sup>110</sup>Si-H<sub>98</sub>と<sup>111</sup>Si-H<sub>99</sub>と<sup>112</sup>Si-H<sub>100</sub>と<sup>113</sup>Si-H<sub>101</sub>と<sup>114</sup>Si-H<sub>102</sub>と<sup>115</sup>Si-H<sub>103</sub>と<sup>116</sup>Si-H<sub>104</sub>と<sup>117</sup>Si-H<sub>105</sub>と<sup>118</sup>Si-H<sub>106</sub>と<sup>119</sup>Si-H<sub>107</sub>と<sup>120</sup>Si-H<sub>108</sub>と<sup>121</sup>Si-H<sub>109</sub>と<sup>122</sup>Si-H<sub>110</sub>と<sup>123</sup>Si-H<sub>111</sub>と<sup>124</sup>Si-H<sub>112</sub>と<sup>125</sup>Si-H<sub>113</sub>と<sup>126</sup>Si-H<sub>114</sub>と<sup>127</sup>Si-H<sub>115</sub>と<sup>128</sup>Si-H<sub>116</sub>と<sup>129</sup>Si-H<sub>117</sub>と<sup>130</sup>Si-H<sub>118</sub>と<sup>131</sup>Si-H<sub>119</sub>と<sup>132</sup>Si-H<sub>120</sub>と<sup>133</sup>Si-H<sub>121</sub>と<sup>134</sup>Si-H<sub>122</sub>と<sup>135</sup>Si-H<sub>123</sub>と<sup>136</sup>Si-H<sub>124</sub>と<sup>137</sup>Si-H<sub>125</sub>と<sup>138</sup>Si-H<sub>126</sub>と<sup>139</sup>Si-H<sub>127</sub>と<sup>140</sup>Si-H<sub>128</sub>と<sup>141</sup>Si-H<sub>129</sub>と<sup>142</sup>Si-H<sub>130</sub>と<sup>143</sup>Si-H<sub>131</sub>と<sup>144</sup>Si-H<sub>132</sub>と<sup>145</sup>Si-H<sub>133</sub>と<sup>146</sup>Si-H<sub>134</sub>と<sup>147</sup>Si-H<sub>135</sub>と<sup>148</sup>Si-H<sub>136</sub>と<sup>149</sup>Si-H<sub>137</sub>と<sup>150</sup>Si-H<sub>138</sub>と<sup>151</sup>Si-H<sub>139</sub>と<sup>152</sup>Si-H<sub>140</sub>と<sup>153</sup>Si-H<sub>141</sub>と<sup>154</sup>Si-H<sub>142</sub>と<sup>155</sup>Si-H<sub>143</sub>と<sup>156</sup>Si-H<sub>144</sub>と<sup>157</sup>Si-H<sub>145</sub>と<sup>158</sup>Si-H<sub>146</sub>と<sup>159</sup>Si-H<sub>147</sub>と<sup>160</sup>Si-H<sub>148</sub>と<sup>161</sup>Si-H<sub>149</sub>と<sup>162</sup>Si-H<sub>150</sub>と<sup>163</sup>Si-H<sub>151</sub>と<sup>164</sup>Si-H<sub>152</sub>と<sup>165</sup>Si-H<sub>153</sub>と<sup>166</sup>Si-H<sub>154</sub>と<sup>167</sup>Si-H<sub>155</sub>と<sup>168</sup>Si-H<sub>156</sub>と<sup>169</sup>Si-H<sub>157</sub>と<sup>170</sup>Si-H<sub>158</sub>と<sup>171</sup>Si-H<sub>159</sub>と<sup>172</sup>Si-H<sub>160</sub>と<sup>173</sup>Si-H<sub>161</sub>と<sup>174</sup>Si-H<sub>162</sub>と<sup>175</sup>Si-H<sub>163</sub>と<sup>176</sup>Si-H<sub>164</sub>と<sup>177</sup>Si-H<sub>165</sub>と<sup>178</sup>Si-H<sub>166</sub>と<sup>179</sup>Si-H<sub>167</sub>と<sup>180</sup>Si-H<sub>168</sub>と<sup>181</sup>Si-H<sub>169</sub>と<sup>182</sup>Si-H<sub>170</sub>と<sup>183</sup>Si-H<sub>171</sub>と<sup>184</sup>Si-H<sub>172</sub>と<sup>185</sup>Si-H<sub>173</sub>と<sup>186</sup>Si-H<sub>174</sub>と<sup>187</sup>Si-H<sub>175</sub>と<sup>188</sup>Si-H<sub>176</sub>と<sup>189</sup>Si-H<sub>177</sub>と<sup>190</sup>Si-H<sub>178</sub>と<sup>191</sup>Si-H<sub>179</sub>と<sup>192</sup>Si-H<sub>180</sub>と<sup>193</sup>Si-H<sub>181</sub>と<sup>194</sup>Si-H<sub>182</sub>と<sup>195</sup>Si-H<sub>183</sub>と<sup>196</sup>Si-H<sub>184</sub>と<sup>197</sup>Si-H<sub>185</sub>と<sup>198</sup>Si-H<sub>186</sub>と<sup>199</sup>Si-H<sub>187</sub>と<sup>200</sup>Si-H<sub>188</sub>と<sup>201</sup>Si-H<sub>189</sub>と<sup>202</sup>Si-H<sub>190</sub>と<sup>203</sup>Si-H<sub>191</sub>と<sup>204</sup>Si-H<sub>192</sub>と<sup>205</sup>Si-H<sub>193</sub>と<sup>206</sup>Si-H<sub>194</sub>と<sup>207</sup>Si-H<sub>195</sub>と<sup>208</sup>Si-H<sub>196</sub>と<sup>209</sup>Si-H<sub>197</sub>と<sup>210</sup>Si-H<sub>198</sub>と<sup>211</sup>Si-H<sub>199</sub>と<sup>212</sup>Si-H<sub>200</sub>と<sup>213</sup>Si-H<sub>201</sub>と<sup>214</sup>Si-H<sub>202</sub>と<sup>215</sup>Si-H<sub>203</sub>と<sup>216</sup>Si-H<sub>204</sub>と<sup>217</sup>Si-H<sub>205</sub>と<sup>218</sup>Si-H<sub>206</sub>と<sup>219</sup>Si-H<sub>207</sub>と<sup>220</sup>Si-H<sub>208</sub>と<sup>221</sup>Si-H<sub>209</sub>と<sup>222</sup>Si-H<sub>210</sub>と<sup>223</sup>Si-H<sub>211</sub>と<sup>224</sup>Si-H<sub>212</sub>と<sup>225</sup>Si-H<sub>213</sub>と<sup>226</sup>Si-H<sub>214</sub>と<sup>227</sup>Si-H<sub>215</sub>と<sup>228</sup>Si-H<sub>216</sub>と<sup>229</sup>Si-H<sub>217</sub>と<sup>230</sup>Si-H<sub>218</sub>と<sup>231</sup>Si-H<sub>219</sub>と<sup>232</sup>Si-H<sub>220</sub>と<sup>233</sup>Si-H<sub>221</sub>と<sup>234</sup>Si-H<sub>222</sub>と<sup>235</sup>Si-H<sub>223</sub>と<sup>236</sup>Si-H<sub>224</sub>と<sup>237</sup>Si-H<sub>225</sub>と<sup>238</sup>Si-H<sub>226</sub>と<sup>239</sup>Si-H<sub>227</sub>と<sup>240</sup>Si-H<sub>228</sub>と<sup>241</sup>Si-H<sub>229</sub>と<sup>242</sup>Si-H<sub>230</sub>と<sup>243</sup>Si-H<sub>231</sub>と<sup>244</sup>Si-H<sub>232</sub>と<sup>245</sup>Si-H<sub>233</sub>と<sup>246</sup>Si-H<sub>234</sub>と<sup>247</sup>Si-H<sub>235</sub>と<sup>248</sup>Si-H<sub>236</sub>と<sup>249</sup>Si-H<sub>237</sub>と<sup>250</sup>Si-H<sub>238</sub>と<sup>251</sup>Si-H<sub>239</sub>と<sup>252</sup>Si-H<sub>240</sub>と<sup>253</sup>Si-H<sub>241</sub>と<sup>254</sup>Si-H<sub>242</sub>と<sup>255</sup>Si-H<sub>243</sub>と<sup>256</sup>Si-H<sub>244</sub>と<sup>257</sup>Si-H<sub>245</sub>と<sup>258</sup>Si-H<sub>246</sub>と<sup>259</sup>Si-H<sub>247</sub>と<sup>260</sup>Si-H<sub>248</sub>と<sup>261</sup>Si-H<sub>249</sub>と<sup>262</sup>Si-H<sub>250</sub>と<sup>263</sup>Si-H<sub>251</sub>と<sup>264</sup>Si-H<sub>252</sub>と<sup>265</sup>Si-H<sub>253</sub>と<sup>266</sup>Si-H<sub>254</sub>と<sup>267</sup>Si-H<sub>255</sub>と<sup>268</sup>Si-H<sub>256</sub>と<sup>269</sup>Si-H<sub>257</sub>と<sup>270</sup>Si-H<sub>258</sub>と<sup>271</sup>Si-H<sub>259</sub>と<sup>272</sup>Si-H<sub>260</sub>と<sup>273</sup>Si-H<sub>261</sub>と<sup>274</sup>Si-H<sub>262</sub>と<sup>275</sup>Si-H<sub>263</sub>と<sup>276</sup>Si-H<sub>264</sub>と<sup>277</sup>Si-H<sub>265</sub>と<sup>278</sup>Si-H<sub>266</sub>と<sup>279</sup>Si-H<sub>267</sub>と<sup>280</sup>Si-H<sub>268</sub>と<sup>281</sup>Si-H<sub>269</sub>と<sup>282</sup>Si-H<sub>270</sub>と<sup>283</sup>Si-H<sub>271</sub>と<sup>284</sup>Si-H<sub>272</sub>と<sup>285</sup>Si-H<sub>273</sub>と<sup>286</sup>Si-H<sub>274</sub>と<sup>287</sup>Si-H<sub>275</sub>と<sup>288</sup>Si-H<sub>276</sub>と<sup>289</sup>Si-H<sub>277</sub>と<sup>290</sup>Si-H<sub>278</sub>と<sup>291</sup>Si-H<sub>279</sub>と<sup>292</sup>Si-H<sub>280</sub>と<sup>293</sup>Si-H<sub>281</sub>と<sup>294</sup>Si-H<sub>282</sub>と<sup>295</sup>Si-H<sub>283</sub>と<sup>296</sup>Si-H<sub>284</sub>と<sup>297</sup>Si-H<sub>285</sub>と<sup>298</sup>Si-H<sub>286</sub>と<sup>299</sup>Si-H<sub>287</sub>と<sup>300</sup>Si-H<sub>288</sub>と<sup>301</sup>Si-H<sub>289</sub>と<sup>302</sup>Si-H<sub>290</sub>と<sup>303</sup>Si-H<sub>291</sub>と<sup>304</sup>Si-H<sub>292</sub>と<sup>305</sup>Si-H<sub>293</sub>と<sup>306</sup>Si-H<sub>294</sub>と<sup>307</sup>Si-H<sub>295</sub>と<sup>308</sup>Si-H<sub>296</sub>と<sup>309</sup>Si-H<sub>297</sub>と<sup>310</sup>Si-H<sub>298</sub>と<sup>311</sup>Si-H<sub>299</sub>と<sup>312</sup>Si-H<sub>300</sub>と<sup>313</sup>Si-H<sub>301</sub>と<sup>314</sup>Si-H<sub>302</sub>と<sup>315</sup>Si-H<sub>303</sub>と<sup>316</sup>Si-H<sub>304</sub>と<sup>317</sup>Si-H<sub>305</sub>と<sup>318</sup>Si-H<sub>306</sub>と<sup>319</sup>Si-H<sub>307</sub>と<sup>320</sup>Si-H<sub>308</sub>と<sup>321</sup>Si-H<sub>309</sub>と<sup>322</sup>Si-H<sub>310</sub>と<sup>323</sup>Si-H<sub>311</sub>と<sup>324</sup>Si-H<sub>312</sub>と<sup>325</sup>Si-H<sub>313</sub>と<sup>326</sup>Si-H<sub>314</sub>と<sup>327</sup>Si-H<sub>315</sub>と<sup>328</sup>Si-H<sub>316</sub>と<sup>329</sup>Si-H<sub>317</sub>と<sup>330</sup>Si-H<sub>318</sub>と<sup>331</sup>Si-H<sub>319</sub>と<sup>332</sup>Si-H<sub>320</sub>と<sup>333</sup>Si-H<sub>321</sub>と<sup>334</sup>Si-H<sub>322</sub>と<sup>335</sup>Si-H<sub>323</sub>と<sup>336</sup>Si-H<sub>324</sub>と<sup>337</sup>Si-H<sub>325</sub>と<sup>338</sup>Si-H<sub>326</sub>と<sup>339</sup>Si-H<sub>327</sub>と<sup>340</sup>Si-H<sub>328</sub>と<sup>341</sup>Si-H<sub>329</sub>と<sup>342</sup>Si-H<sub>330</sub>と<sup>343</sup>Si-H<sub>331</sub>と<sup>344</sup>Si-H<sub>332</sub>と<sup>345</sup>Si-H<sub>333</sub>と<sup>346</sup>Si-H<sub>334</sub>と<sup>347</sup>Si-H<sub>335</sub>と<sup>348</sup>Si-H<sub>336</sub>と<sup>349</sup>Si-H<sub>337</sub>と<sup>350</sup>Si-H<sub>338</sub>と<sup>351</sup>Si-H<sub>339</sub>と<sup>352</sup>Si-H<sub>340</sub>と<sup>353</sup>Si-H<sub>341</sub>と<sup>354</sup>Si-H<sub>342</sub>と<sup>355</sup>Si-H<sub>343</sub>と<sup>356</sup>Si-H<sub>344</sub>と<sup>357</sup>Si-H<sub>345</sub>と<sup>358</sup>Si-H<sub>346</sub>と<sup>359</sup>Si-H<sub>347</sub>と<sup>360</sup>Si-H<sub>348</sub>と<sup>361</sup>Si-H<sub>349</sub>と<sup>362</sup>Si-H<sub>350</sub>と<sup>363</sup>Si-H<sub>351</sub>と<sup>364</sup>Si-H<sub>352</sub>と<sup>365</sup>Si-H<sub>353</sub>と<sup>366</sup>Si-H<sub>354</sub>と<sup>367</sup>Si-H<sub>355</sub>と<sup>368</sup>Si-H<sub>356</sub>と<sup>369</sup>Si-H<sub>357</sub>と<sup>370</sup>Si-H<sub>358</sub>と<sup>371</sup>Si-H<sub>359</sub>と<sup>372</sup>Si-H<sub>360</sub>と<sup>373</sup>Si-H<sub>361</sub>と<sup>374</sup>Si-H<sub>362</sub>と<sup>375</sup>Si-H<sub>363</sub>と<sup>376</sup>Si-H<sub>364</sub>と<sup>377</sup>Si-H<sub>365</sub>と<sup>378</sup>Si-H<sub>366</sub>と<sup>379</sup>Si-H<sub>367</sub>と<sup>380</sup>Si-H<sub>368</sub>と<sup>381</sup>Si-H<sub>369</sub>と<sup>382</sup>Si-H<sub>370</sub>と<sup>383</sup>Si-H<sub>371</sub>と<sup>384</sup>Si-H<sub>372</sub>と<sup>385</sup>Si-H<sub>373</sub>と<sup>386</sup>Si-H<sub>374</sub>と<sup>387</sup>Si-H<sub>375</sub>と<sup>388</sup>Si-H<sub>376</sub>と<sup>389</sup>Si-H<sub>377</sub>と<sup>390</sup>Si-H<sub>378</sub>と<sup>391</sup>Si-H<sub>379</sub>と<sup>392</sup>Si-H<sub>380</sub>と<sup>393</sup>Si-H<sub>381</sub>と<sup>394</sup>Si-H<sub>382</sub>と<sup>395</sup>Si-H<sub>383</sub>と<sup>396</sup>Si-H<sub>384</sub>と<sup>397</sup>Si-H<sub>385</sub>と<sup>398</sup>Si-H<sub>386</sub>と<sup>399</sup>Si-H<sub>387</sub>と<sup>400</sup>Si-H<sub>388</sub>と<sup>401</sup>Si-H<sub>389</sub>と<sup>402</sup>Si-H<sub>390</sub>と<sup>403</sup>Si-H<sub>391</sub>と<sup>404</sup>Si-H<sub>392</sub>と<sup>405</sup>Si-H<sub>393</sub>と<sup>406</sup>Si-H<sub>394</sub>と<sup>407</sup>Si-H<sub>395</sub>と<sup>408</sup>Si-H<sub>396</sub>と<sup>409</sup>Si-H<sub>397</sub>と<sup>410</sup>Si-H<sub>398</sub>と<sup>411</sup>Si-H<sub>399</sub>と<sup>412</sup>Si-H<sub>400</sub>と<sup>413</sup>Si-H<sub>401</sub>と<sup>414</sup>Si-H<sub>402</sub>と<sup>415</sup>Si-H<sub>403</sub>と<sup>416</sup>Si-H<sub>404</sub>と<sup>417</sup>Si-H<sub>405</sub>と<sup>418</sup>Si-H<sub>406</sub>と<sup>419</sup>Si-H<sub>407</sub>と<sup>420</sup>Si-H<sub>408</sub>と<sup>421</sup>Si-H<sub>409</sub>と<sup>422</sup>Si-H<sub>410</sub>と<sup>423</sup>Si-H<sub>411</sub>と<sup>424</sup>Si-H<sub>412</sub>と<sup>425</sup>Si-H<sub>413</sub>と<sup>426</sup>Si-H<sub>414</sub>と<sup>427</sup>Si-H<sub>415</sub>と<sup>428</sup>Si-H<sub>416</sub>と<sup>429</sup>Si-H<sub>417</sub>と<sup>430</sup>Si-H<sub>418</sub>と<sup>431</sup>Si-H<sub>419</sub>と<sup>432</sup>Si-H<sub>420</sub>と<sup>433</sup>Si-H<sub>421</sub>と<sup>434</sup>Si-H<sub>422</sub>と<sup>435</sup>Si-H<sub>423</sub>と<sup>436</sup>Si-H<sub>424</sub>と<sup>437</sup>Si-H<sub>425</sub>と<sup>438</sup>Si-H<sub>426</sub>と<sup>439</sup>Si-H<sub>427</sub>と<sup>440</sup>Si-H<sub>428</sub>と<sup>441</sup>Si-H<sub>429</sub>と<sup>442</sup>Si-H<sub>430</sub>と<sup>443</sup>Si-H<sub>431</sub>と<sup>444</sup>Si-H<sub>432</sub>と<sup>445</sup>Si-H<sub>433</sub>と<sup>446</sup>Si-H<sub>434</sub>と<sup>447</sup>Si-H<sub>435</sub>と<sup>448</sup>Si-H<sub>436</sub>と<sup>449</sup>Si-H<sub>437</sub>と<sup>450</sup>Si-H<sub>438</sub>と<sup>451</sup>Si-H<sub>439</sub>と<sup>452</sup>Si-H<sub>440</sub>と<sup>453</sup>Si-H<sub>441</sub>と<sup>454</sup>Si-H<sub>442</sub>と<sup>455</sup>Si-H<sub>443</sub>と<sup>456</sup>Si-H<sub>444</sub>と<sup>457</sup>Si-H<sub>445</sub>と<sup>458</sup>Si-H<sub>446</sub>と<sup>459</sup>Si-H<sub>447</sub>と<sup>460</sup>Si-H<sub>448</sub>と<sup>461</sup>Si-H<sub>449</sub>と<sup>462</sup>Si-H<sub>450</sub>と<sup>463</sup>Si-H<sub>451</sub>と<sup>464</sup>Si-H<sub>452</sub>と<sup>465</sup>Si-H<sub>453</sub>と<sup>466</sup>Si-H<sub>454</sub>と<sup>467</sup>Si-H<sub>455</sub>と<sup>468</sup>Si-H<sub>456</sub>と<sup>469</sup>Si-H<sub>457</sub>と<sup>470</sup>Si-H<sub>458</sub>と<sup>471</sup>Si-H<sub>459</sub>と<sup>472</sup>Si-H<sub>460</sub>と<sup>473</sup>Si-H<sub>461</sub>と<sup>474</sup>Si-H<sub>462</sub>と<sup>475</sup>Si-H<sub>463</sub>と<sup>476</sup>Si-H<sub>464</sub>と<sup>477</sup>Si-H<sub>465</sub>と<sup>478</sup>Si-H<sub>466</sub>と<sup>479</sup>Si-H<sub>467</sub>と<sup>480</sup>Si-H<sub>468</sub>と<sup>481</sup>Si-H<sub>469</sub>と<sup>482</sup>Si-H<sub>470</sub>と<sup>483</sup>Si-H<sub>471</sub>と<sup>484</sup>Si-H<sub>472</sub>と<sup>485</sup>Si-H<sub>473</sub>と<sup>486</sup>Si-H<sub>474</sub>と<sup>487</sup>Si-H<sub>475</sub>と<sup>488</sup>Si-H<sub>476</sub>と<sup>489</sup>Si-H<sub>477</sub>と<sup>490</sup>Si-H<sub>478</sub>と<sup>491</sup>Si-H<sub>479</sub>と<sup>492</sup>Si-H<sub>480</sub>と<sup>493</sup>Si-H<sub>481</sub>と<sup>494</sup>Si-H<sub>482</sub>と<sup>495</sup>Si-H<sub>483</sub>と<sup>496</sup>Si-H<sub>484</sub>と<sup>497</sup>Si-H<sub>485</sub>と<sup>498</sup>Si-H<sub>486</sub>と<sup>499</sup>Si-H<sub>487</sub>と<sup>500</sup>Si-H<sub>488</sub>と<sup>501</sup>Si-H<sub>489</sub>と<sup>502</sup>Si-H<sub>490</sub>と<sup>503</sup>Si-H<sub>491</sub>と<sup>504</sup>Si-H<sub>492</sub>と<sup>505</sup>Si-H<sub>493</sub>と<sup>506</sup>Si-H<sub>494</sub>と<sup>507</sup>Si-H<sub>495</sub>と<sup>508</sup>Si-H<sub>496</sub>と<sup>509</sup>Si-H<sub>497</sub>と<sup>510</sup>Si-H<sub>498</sub>と<sup>511</sup>Si-H<sub>499</sub>と<sup>512</sup>Si-H<sub>500</sub>と<sup>513</sup>Si-H<sub>501</sub>と<sup>514</sup>Si-H<sub>502</sub>と<sup>515</sup>Si-H<sub>503</sub>と<sup>516</sup>Si-H<sub>504</sub>と<sup>517</sup>Si-H<sub>505</sub>と<sup>518</sup>Si-H<sub>506</sub>と<sup>519</sup>Si-H<sub>507</sub>と<sup>520</sup>Si-H<sub>508</sub>と<sup>521</sup>Si-H<sub>509</sub>と<sup>522</sup>Si-H<sub>510</sub>と<sup>523</sup>Si-H<sub>511</sub>と<sup>524</sup>Si-H<sub>512</sub>と<sup>525</sup>Si-H<sub>513</sub>と<sup>526</sup>Si-H<sub>514</sub>と<sup>527</sup>Si-H<sub>515</sub>と<sup>528</sup>Si-H<sub>516</sub>と<sup>529</sup>Si-H<sub>517</sub>と<sup>530</sup>Si-H<sub>518</sub>と<sup>531</sup>Si-H<sub>519</sub>と<sup>532</sup>Si-H<sub>520</sub>と<sup>533</sup>Si-H<sub>521</sub>と<sup>534</sup>Si-H<sub>522</sub>と<sup>535</sup>Si-H<sub>523</sub>と<sup>536</sup>Si-H<sub>524</sub>と<sup>537</sup>Si-H<sub>525</sub>と<sup>538</sup>Si-H<sub>526</sub>と<sup>539</sup>Si-H<sub>527</sub>と<sup>540</sup>Si-H<sub>528</sub>と<sup>541</sup>Si-H<sub>529</sub>と<sup>542</sup>Si-H<sub>530</sub>と<sup>543</sup>Si-H<sub>531</sub>と<sup>544</sup>Si-H<sub>532</sub>と<sup>545</sup>Si-H<sub>533</sub>と<sup>546</sup>Si-H<sub>534</sub>と<sup>547</sup>Si-H<sub>535</sub>と<sup>548</sup>Si-H<sub>536</sub>と<sup>549</sup>Si-H<sub>537</sub>と<sup>550</sup>Si-H<sub>538</sub>と<sup>551</sup>Si-H<sub>539</sub>と<sup>552</sup>Si-H<sub>540</sub>と<sup>553</sup>Si-H<sub>541</sub>と<sup>554</sup>Si-H<sub>542</sub>と<sup>555</sup>Si-H<sub>543</sub>と<sup>556</sup>Si-H<sub>544</sub>と<sup>557</sup>Si-H<sub>545</sub>と<sup>558</sup>Si-H<sub>546</sub>と<sup>559</sup>Si-H<sub>547</sub>と<sup>560</sup>Si-H<sub>548</sub>と<sup>561</sup>Si-H<sub>549</sub>と<sup>562</sup>Si-H<sub>550</sub>と<sup>563</sup>Si-H<sub>551</sub>と<sup>564</sup>Si-H<sub>552</sub>と<sup>565</sup>Si-H<sub>553</sub>と<sup>566</sup>Si-H<sub>554</sub>と<sup>567</sup>Si-H<sub>555</sub>と<sup>568</sup>Si-H<sub>556</sub>と<sup>569</sup>Si-H<sub>557</sub>と<sup>570</sup>Si-H<sub>558</sub>と<sup>571</sup>Si-H<sub>559</sub>と<sup>572</sup>Si-H<sub>560</sub>と<sup>573</sup>Si-H<sub>561</sub>と<sup>574</sup>Si-H<sub>562</sub>と<sup>575</sup>Si-H<sub>563</sub>と<sup>576</sup>Si-H<sub>564</sub>と<sup>577</sup>Si-H<sub>565</sub>と<sup>578</sup>Si-H<sub>566</sub>と<sup>579</sup>Si-H<sub>567</sub>と<sup>580</sup>Si-H<sub>568</sub>と<sup>581</sup>Si-H<sub>569</sub>と<sup>582</sup>Si-H<sub>570</sub>と<sup>583</sup>Si-H<sub>571</sub>と<sup>584</sup>Si-H<sub>572</sub>と<sup>585</sup>Si-H<sub>573</sub>と<sup>586</sup>Si-H<sub>574</sub>と<sup>587</sup>Si-H<sub>575</sub>と<sup>588</sup>Si-H<sub>576</sub>と<sup>589</sup>Si-H<sub>577</sub>と<sup>590</sup>Si-H<sub>578</sub>と<sup>591</sup>Si-H<sub>579</sub>と<sup>592</sup>Si-H<sub>580</sub>と<sup>593</sup>Si-H<sub>581</sub>と<sup>594</sup>Si-H<sub>582</sub>と<sup>595</sup>Si-H<sub>583</sub>と<sup>596</sup>Si-H<sub>584</sub>

ズ、インジウム、アンチモンの窒化物またはそれらの混合物よりなる導電膜(2)を電極として同様のプラズマCVD法により0.05~5μの厚さに作製した。この導電膜は光学的に透明であり、レーザ光、可視光に対する光吸収が小さいことを特徴としている。さらにこの(4)に対しレーアニールを加え(5)に示される如く透明電極(2)と半導体層(1)の境界に遷移領域を設け、導電膜の組成物の一部であるスズまたは炭素さらに半導体中でP型の導電性を示すインジウム(In)、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、ホロン(B)、または亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)が添加物として添加された。各に単体では金属は特性を有し、半導体中ではP型導電性を有するIn、GaとBとの混合の添加物はこの遷移領域でのP型の導電率をきわめて高くするのに効果があつた。このレーアニールはIn、Bの全量をその溶解限界である100%より10~100倍高め過飽和の状態かつ偏析をおこさせないという特徴を有し、10~30モル多特に0.3~3モル%の添加はホールに対する不純物が散乱をおこさせることなく導電率を高めるのにきわめて効果があつた。本発明はこの後さらにこのレーアニールにより

非単結晶半導体の結晶粒界の径が10~1000Åより1~50μの大きさになり単結晶に近づくことによりその伝導度を10~100倍にできた。しかしこのレーアニールによる不對結合手の発生を防止するため、さらにこの系第2図(6)に対し誘導アニールを実施し、不對結合手に対し活性状態の水素を添加して電気的に中和させた。かくすることにより光電変換装置特に太陽電池等における光が通過する側での短波長領域における光電変換効率を向上でき、ひいては0.3~0.5μの波長領域でのレクシヨン効果を95~100%にすることができた。

また透明電極下の半導体をN型にせんとするならば、透明電極への添加物をアンチモン(Sb)とホ素(As)、リン(P)、の如きV価の添加物またはテルル(Te)、セレン(Se)の如きVI価の添加物を酸化スズまたは窒化スズの透明電極に10~30モル%の濃度に添加すればいい。この添加物のうち特にSbまたはSbとPとの混合物はレーアニールにより同様にその電極直下の半導体層をN型化しかつその添加量の溶解限界をこえて濃度にしてても偏析をおこすことなく100%に近い活性度を有するN型とすることができた。

かくの如きレーアニールにより非単結晶半導体は単結晶化に近み、また透明電極の一部成分または添加物を5.0~5×10<sup>-4</sup>Åの深さ特に5.00Åの如ききわめて深い深さにドーブできた。このドーブ面は電極ともまた半導体とも密着できる遷移領域であり、この深さは10~100nmと金属に近く電子論的にはフェルミレベルの拡張した状態になつているものと推定される。またこの遷移領域が小さいため、光電変換装置においては短波長の光により励起をおこさせて電子-ホール対を発生させかつその両者を再結合中心を水素等の中和物で中和しているため、再結合することなく電極に導くことができた。

加えてこの発明においては、レーアニールによつて強制的にアニールされるため、一部の元素例えば炭素の半導体を構成する元素と局所反応をして局所的酸化生成を作り絶縁膜にする等の不良モードを100~15000の高温放電等で発生させることもなくきわめて信頼性のすぐれたものであつた。

第2図(5)は透明電極(2)を下側に形成しかつ半導体層(1)を上側に形成させた場合である。かかる場合基板(3)がガラス等であつた場合は下側からのレーザ光の入射によるアニールが好ましい。

しかし半導体層が0.05~2μという場合は上側から半導体層を通してのレーアニールを行なつてもよい。

その結果第2図(4)と同様に遷移領域(5)が形成された。レーザ光の照射方向により半導体層はその結晶粒径が大きくなり、下側から照射された場合は半導体層の下側が大きく上側が小さい状態に、第2図(4)と同様に上側から照射されると半導体層(1)の上側が大きく下側が結晶として小さくなる。これより深さ方向の結晶粒径をレーザ光の照射向きにより制御できることがわかつた。

第2図(5)は透明電極が上側(2)、さらに下側(4)に半導体層(1)をはさんで形成させた場合である。その結果レーアニールにより電極(4)はP型にまた(2)はN型に作りわけゆるP-N接合を適当に作ることができた。もちろん図面の実施例においては下側電極(4)をSbとSbとの化合物より作つた導電電極が基板上の下地より上に形成し、上側からのレーザ光の下側電極の反射を利用してこの電極の一部を半導体層に添加する方法をとつてもよい。逆にN-I接合を作ることでも添加物と上側の電極がV、VI価の添加物を有し下側の電極がIIIまたはIV価の添加物を有す

るといふ。

これらのレーアニールの後半導体層全体におけるレーアニールにより発生した不対結合手を再結合中心中和物であるH、H<sub>2</sub>等の誘導アニールにより中和して電気的に不活性にすることは半導体装置として動作させるためにはきわめて重要なことである。

第2図(A)、(B)においては、基板上または半導体層上にNまたはP型の導電型の半導体層を作ること、またこの半導体層内にPN接合その他の接合を作ることを実証しなかつた。しかしCVD法、プラズマCVD法、グロー放電法等においては、これらの導電型の半導体は半導体層の形成と同時に添加して作製すればよい。またこの濃度が固溶限界をこえ、また非単結晶半導体においてはその活性度が3~50多しかないため、これらはレーアニールを行なうことより80~100多にすることができ、きわめて半導体としての構造微細性を有せしめることができるようになった。

第2図(B)は透明電極を半導体層上に選択的に設けた一例である。

(B)

の基板をAのように平行平板方式であつてもよかつた。かくすることによつてチアンベ内に放電が少なり、発生基の化学的に活性状態にある水素その他が半導体中にドーパさせ、不対結合手と結合して中和させることができた。加えて従来レーアニールは空気中においてのみ得えなかつたが、かくすることにより水中、不活性ガス中で実施することができ、その結果照射面上にリング状のレーアニール特有のしきり目の発生を減少させることができた。

本発明においてはレーアニールに用いられたのはQスイッチパルス発振レーザまたはQレーザを用いたが、これと同様の効果をもたらすものにフラッシュ等の発生をキセノン等のランプを用いて行なつてもよい。その基板はきわめて薄い丹波と降下を行なうことにより、半導体または半導体中の添加物の移動は高温の実質的に溶融状態で行なつても不純物の偏析等大きな移動を行ないえず、熱アニール法における固溶限界以上の濃度の不純物または添加物を半導体中に低加させることを特徴としている。

本発明のこれまでの実施例において、透明電極はそのまま残

(B)

特開昭56- 23748(6)

その結果シアロー接合(5~200A)の如く(S)(s)を作ることができた。

第3図は本発明を実施するための製造装置の一例である。図面に基づいてこれまで通り記述を行ないながら装置の概要を説明する。

基板上に半導体が形成された基板は入力チアンベのよりローダによつて出力チアンベに至るチアンベは0.01~100torr特に0.1~10torrの減圧状態にて行なうため中和物の気体はより水素、H<sub>2</sub>よりH<sub>2</sub>O等の不活性ガス、H<sub>2</sub>よりHCl等のハロゲン元素が導入される。また排気はニードルバルブをへて真空ポンプにて排気される。レーザ光はレーザよりミラーをへて基板上に走査されてレーアニールがなされる。この装置においてはこのレーザが照射されると同じ位置のチアンベの外側に高周波誘導炉が備えつけている。この高周波誘導炉は電圧加熱方式をとり、13.6MHz・100W~1KWを余いた。この後これら全体を300~700℃に低温アニールをする炉、さらにその後ろは独立して特別の高周波誘導炉が設けられている。この誘導炉も

(A)

低せしめている。しかしこの電極を一度エッチング液で除去し再度新しい透明電極を形成させてもよいことはいうまでもない。また第一の透明電極を100~1000Åの厚さに形成した後光アニールをし、さらに第二の透明電極を0.1~2μmの厚さに形成してもよい。

また本発明のこれまでの実施例は半導体は珪素を主体として説明した。しかし $\beta\text{ixGe}-x$  ( $0 < x < 1$ )、 $\beta\text{ixSn}-x$  ( $0 < x < 1$ )、 $\beta\text{ixO}-x$  ( $0.5 < x < 1$ )またはSnの如きIV族の半導体またはGaAs、GaAlAs等のIII、V族の化合物半導体、さらにまたは半導体の一部に $\beta\text{ixO}-x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\beta\text{ixB}-x$  ( $0 < x < 4$ )等の低級酸化物、低級窒化物がかかる半導体の一部に形成させ、そのエネルギーバンド巾を連続的にW-N構造に変化させた半導体を用いてもよいことはいうまでもない。

本発明の実施例において透明電極は酸化スズ、酸化インジウムまたは酸化アンチモン等の酸化物導電性透明電極を主として記した。しかし化学的にさらに安定な窒化物の導電性透明電極を酸化スズ、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化チタ

(A)



ン、窒化ゲルマニウムを用いてもよく、さらに窒化珪素とこれらの混合物を導電性透明電極として用いてもよい。

加えて半導体層と酸化物透明電極との境界に $10 \sim 50 \text{ \AA}$ のトンネル電流を流すきわめてうすい膜厚の窒化珪素を設けた半導体装置にも本発明を適用できることはいうまでもない。

さらに本発明における半導体装置は光電変換装置、特に太陽電池のみではなく、MISFETを用いた集積回路、発光素子、このほかの各種の固体回路でも適用可能である、半導体レーザその他トランジスタ、ダイオード等のすべての半導体装置に適用できることはいうまでもない。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための半導体装置の例を示す。

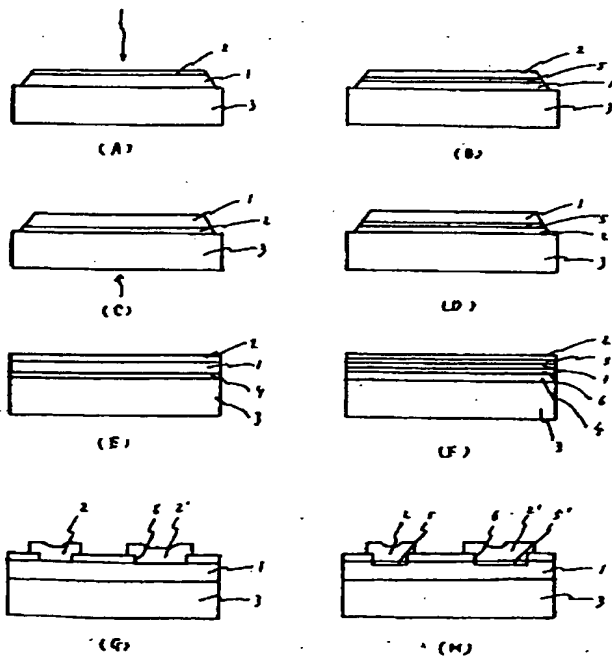
第2図は本発明の他の実施例を示すための半導体装置の例を示す。

第3図は本発明と実施するための装置装置の一例である。

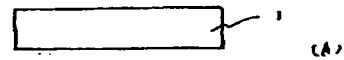
特許出願人

山崎 舜 平

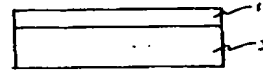
図



第1図

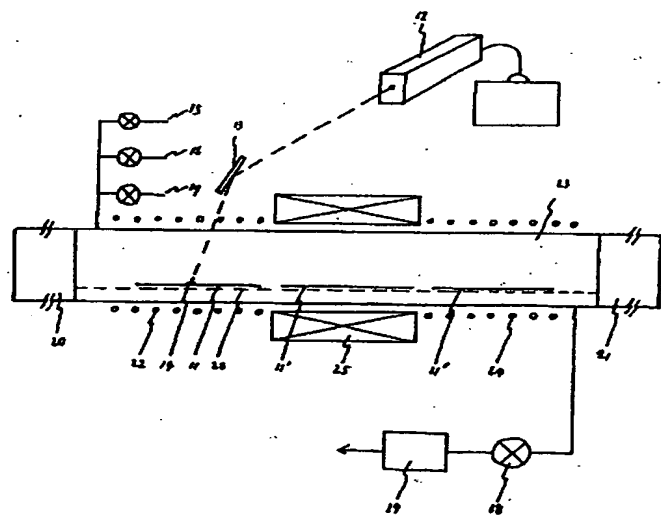


(A)



(B)

第2図



第3図